



Espacenet

Bibliographic data: JP 7173769 (A)

INORGANIC FIBER STUCK WITH SIZING AGENT

Publication date: 1995-07-11

Inventor(s): MORII AKIRA; MIHARA TARO; UMEZAKI HIROSHI +

Applicant(s): SUMITOMO CHEMICAL CO +

Classification:

- **International:** D06M13/02; D06M13/184; D06M13/224; D06M15/564; D06M101/00; D06M101/12; D06M101/40; (IPC1-7): D06M101/40; D06M13/224; D06M15/564
- **European:**

Application number: JP19930318283 19931217

Priority number (s): JP19930318283 19931217

Abstract of JP 7173769 (A)

PURPOSE: To provide a flexibility and collecting property to an inorganic fiber by attaching a specific amount of a sizing agent obtained by blending a specific ester with a water-soluble and/or water-insoluble polyurethane resin in a specific weight ratio to the inorganic fiber. **CONSTITUTION:** An inorganic fiber such as alumina fiber or carbon fiber is treated by immersing method, etc., using a sizing agent obtained by blending (A) an ester consisting of a 6-20C higher unsaturated fatty acid and a 6-20C higher unsaturated alcohol with (B) a water-soluble and/or water-insoluble polyurethane resin in a range of a weight ratio of the component B/A of 0.25-4 so as to attach 0.3-10wt.% of the sizing agent to the fiber to provide the inorganic fiber having stuck with a sizing agent, having flexibility and correcting property suitable for weaving and excellent scratch resistance of fiber, hardly causing breakage of fiber and fluffing. As the water-soluble polyurethane, a polymer obtained by subjecting a polyether or polyester having terminal hydroxyl groups to polyaddition reaction with diphenylmethane diisocyanate and tartaric acid (oxymalonic acid), etc., can be exemplified.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22: 92p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173769

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 13/224

15/564

// D 0 6 M 101:40

D 0 6 M 13/ 20

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-318283

(22) 出願日 平成5年(1993)12月17日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 森井 章

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 三原 太郎

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 梅崎 博

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 サイジング剤付着無機質繊維

(57) 【要約】

【構成】 (A) 炭素数16～20の高級不飽和脂肪酸と炭素数6～20の高級不飽和アルコールよりなるエステルと (B) 水溶性ポリウレタン樹脂及び/又は水不溶性ポリウレタン樹脂が重量比B/A=0.25～4.0の範囲よりなるサイジング剤を、無機質繊維に対して0.3～10重量%付着せしめたことを特徴とするサイジング剤付着無機質繊維。

【効果】 本発明のサイジング剤付着無機質繊維は適度な柔軟性と集束性を付与し得るので、繊維が高い屈曲強さと耐擦過性を持ち、加工時の繊維の折損や毛羽の発生を抑制し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)炭素数16〜20の高級不飽和脂肪酸と炭素数6〜20の高級不飽和アルコールよりなるエステルと(B)水溶性ポリウレタン樹脂及び/又は水不溶性ポリウレタン樹脂が重量比 $B/A=0.25\sim4.0$ の範囲よりなるサイジング剤を、無機質繊維に対して0.3〜10重量%付着せしめたことを特徴とするサイジング剤付着無機質繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、サイジング剤付着無機質繊維に関するものである。更に詳細には製織に適した柔軟性と集束性並びに高い屈曲強さと耐擦過性を持つサイジング剤付着無機質繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無機質繊維は、耐熱性があり軽度で高強度、高弾性であるとの特性から織物等にして耐熱性分野等で広く使用されている。しかし、無機質繊維は、伸度が小さく脆いため折れ易く、また毛羽が発生しやすいとの欠点を有する。そこで、これらの取り扱い時の折損と毛羽の発生を防止する目的より無機質繊維表面を各種サイジング剤で被覆することが行われている。

【0003】このサイジング剤としては、各種のエポキシ樹脂やポリウレタン樹脂からなるものが知られている。例えば、特開平3-76872号公報には、高純度アルミナ繊維を製織するに際し、エポキシ樹脂をサイジングする方法が提案されており、特開平1-162876号公報と特開平1-314786号公報には、炭素繊維をエポキシ樹脂とポリウレタン樹脂でサイジングする方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来からのエポキシ樹脂を主成分とするサイジング剤で処理された繊維は、繊維と樹脂マトリックスとの接着性を向上させる目的には通じているが、織物等にするためには繊維の耐擦過性が充分でなく、繊維の折損や毛羽を少なくする上で未だ改良の余地がある。

【0005】そこで本発明は、製織に適した柔軟性、適度の集束性を有し、しかも繊維相互あるいは繊維と製織機のカイドやローラー等の他の物質との摩擦が小さく、繊維の損傷や毛羽が発生し難い無機質繊維を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は(A)炭素数16〜20の高級不飽和脂肪酸と炭素数6〜20の高級不飽和アルコールよりなるエステルと(B)水溶性ポリウレタン樹脂及び/又は水不溶性ポリウレタン樹脂が重量比 $B/A=0.25\sim4.0$ の範囲よりなるサイジング剤を、無機質繊維に対して1〜10重量%付着せしめたことを特徴とするサイジング剤付着無機質繊維で

ある。

【0007】以下、本発明方法を更に詳細に説明する。本発明に於いて、無機質繊維とはアルミナ繊維、炭素繊維、炭化珪素繊維等のセラミック繊維であり、就中、繊維の引張り破断伸びが1.6%以下の無機質繊維に於いて本発明は効果を発揮するものである。このような無機質繊維とは、例えば、アルミナ質繊維にあっては、アルミナの含有量が約70重量%以上で、1本の直径が3〜20 μm のものが100〜10000本程度からなる繊維である。炭化珪素繊維とは、主成分がSi-C-Oで、1本の直径が10〜15 μm のものが100〜10000本程度からなる繊維である。また、炭素繊維とは、炭素質あるいは黒鉛質で、1本の直径が5〜8 μm のものが1000〜24000本程度からなり、引張り弾性率が20〜30 t/mm^2 の汎用グレードや引張り弾性率が35 t/mm^2 以上の高弾性グレードである。

【0008】本発明に於いてサイジング剤を構成する(A)成分は、市販の周知のものが適用できる。(A)成分のエステルを構成する炭素数16〜20の高級不飽和脂肪酸としては、例えば、リンテル酸、パルミトレイン酸、ガジン酸、7-ヘキサデセン酸、オレイン酸、ペトロゼリン酸、エライジン酸、バクセン酸等のモノエン酸；リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エリオステアリン酸等のポリエン酸である。これらは単独あるいは、2種以上でもよい。

【0009】(A)成分のエステルを構成する炭素数6〜20の高級不飽和アルコールとしては、例えば、2-ヘキセン-1-オール、2-ヘプテン-1-オール、2-オクテン-1-オール、2-ドデセン-1-オール、2-テトラデセン-1-オール、2-ペンタデセン-1-オール、2-オクタデセン-1-オール等の α 、 β -不飽和第一級アルコール；5-ヘキセン-1-オール、8-ノネン-1-オール、15-ヘキサデセン-1-オール等の末端不飽和アルコール；オレイルアルコール、リノイルアルコール、エリオステアリアルアルコール、リシノイルアルコール等の長鎖不飽和アルコール等である。これらは単独あるいは、2種以上でもよい。

【0010】(A)成分は、特に繊維に柔軟性を与えると共に、高い耐擦過性を与えるのに繊維の折損や毛羽を少なくする上で効果がある。上記の炭素数のもの以外では、サイジングした繊維の柔軟性と集束性のバランスが良くない。

【0011】(B)成分は、市販の周知のものが適用できる。(B)成分の一例である水溶性ポリウレタン樹脂としては、(イ)末端に水酸基を含有するポリエーテル、ポリエステル、ポリアセタール、ポリブタジエンポリオール、ポリアクリルポリオール等と、(ロ)有機ポリソシアネート(ジフェニルメタンジソシアネート、トリレ

ンジソシアネート、イソホロンジソシアネート、キシレンジソシアネート、ヘキサメチレンジソシアネート等)と、(ハ)少なくとも1個以上のイソシアネート基と水酸基を有し、少なくとも1個以上のカルボキシル基を有するよい化合物〔タルトロン酸(オキシマロン酸)、イソプロピルタルトロン酸、n-プロピルタルトロン酸等のヒドロキシカルボン酸〕とを重付加反応させたものである。(イ)、(ロ)、(ハ)の成分は、それぞれ単独あるいは、2種以上でもよい。

【0012】(B)成分の一例である水不溶性ポリウレタン樹脂としては、前記(イ)と(ロ)を重付加反応させたものである。(イ)、(ロ)の成分は、それぞれ単独あるいは、2種以上でもよい。

【0013】(B)成分としては、水溶性ポリウレタン樹脂、水不溶性ポリウレタン樹脂を単独あるいは混合してもよい。

【0014】(B)成分は、特に繊維に集束性を与えると共に柔軟性を保持するので、高い屈曲強さを発現し、しかも耐擦過性とのバランスにおいて効果がある。

【0015】(A)成分と(B)成分の重量比 $B/A = 0.25 \sim 4.0$ の範囲である。 B/A が 0.25 未満では、繊維の集束性が不良となり、 4.0 を超えると繊維が硬くなり屈曲強さが不良となる。

【0016】本発明において、上記(A)及び(B)成分よりなるサイジング剤は、(B)成分として水溶性ポリウレタン樹脂を使用する場合を除いては、水エマルジョン液にして使用する。水エマルジョン液とするための乳化剤としては、(A)成分や(B)成分を安定して乳化するものであればよく、ノニオン系あるいはアニオン系の界面活性剤が用いられる。(A)成分の乳化剤としては、例えば、炭素数 $6 \sim 22$ の高級ヒドロキシ脂肪酸のトリグリセリドのエチレンオキシド付加物、炭素数 $8 \sim 18$ の高級アルコールのエチレンオキシド付加物等のノニオン界面活性剤を(A)成分 100 重量部に対してそれぞれ $5 \sim 50$ 重量部の範囲で使用する。

(B)成分である水不溶性ポリウレタン樹脂の乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル等のノニオン界面活性剤を、中でも芳香族ノニオン系のものが好ましく、単独あるいは2種以上で(B)成分 100 重量部に対して $5 \sim 100$ 重量部の範囲で使用する。

【0017】本発明で使用するサイジング剤には、必要に応じて周知の平滑剤、浸透剤、制電剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

【0018】サイジング剤として用いるには、(A)成分に乳化剤を添加して水エマルジョン化したものと、(B)成分である水溶性ポリウレタン樹脂あるいは(B)成分である水不溶性ポリウレタン樹脂に乳化剤を添加して水エマルジョン化したものをそれぞれ単独で交

互に1回以上に分けて使用してもよいし、混合して使用してもよく、(A)成分と(B)成分を同時に乳化剤に添加して水エマルジョン化したものを使用してもよい。いずれの場合も約 $0.1 \sim 20$ 重量%の水分散液として使用する。

【0019】本発明に於いて無機質繊維へのサイジング剤の含浸は、浸漬法、ローラー転写法、スプレー法等の周知の方法によって行われる。

【0020】繊維に含浸されたサイジング剤中の水等の乾燥は、約 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で、熱風、熱ローラー等の周知の方法によって行われる。(A)成分と(B)成分の特性を更に生かすために、(A)成分または(B)成分を単独で含浸させた後に一度乾燥させてから、繊維の表面に(A)成分または(B)成分を単独で付着させて乾燥させてもよいし、もちろん複数回の乾燥の前後で(A)成分と(B)成分が混合したものを使用してもよい。

【0021】サイジング剤の繊維への付着量の調節は、該水分散液の濃度や繊維に付与された張力や浸漬した後の水分散の乾り程度によって行なう。つまり、サイジング剤の付着量は、水分散液中の有効成分の濃度が高く、糸張力が低く、乾り程度が小である程大きく、濃度が低く、糸張力が高く、乾り程度が大である程小さくなる。また、サイジング剤の付着量を高めるために、浸漬、乾燥を2度以上繰り返して行なってもよい。

【0022】サイジング剤の繊維への付着量は、水等を充分乾燥した後で繊維を含めた全重量に対して約 $0.3 \sim 10$ 重量%好ましくは、約 $1 \sim 5$ 重量%の範囲である。

【0023】

【発明の効果】以上詳述した本発明のサイジング剤付着無機質繊維は、 1.6% 以下であるような低い引張り破断伸びの無機質繊維に於いても、従来のサイジング剤を被覆した無機質繊維に比べ、適度な柔軟性と集束性を付与するので、繊維が高い屈曲強さと耐擦過性を有し、織物や縫糸等に加工する際等に、繊維の折損や毛羽の発生を抑制することができ、産業上の価値は極めて大である。

【0024】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、本発明に於いてサイジング剤を付着させた無機質繊維の評価方法は以下の通りである。

- ・ 屈曲強さ：表面が平滑な直径 0.5mm の金属棒に繊維を 360° 屈曲させて引っ掛け、引張速度 $80\text{mm}/分$ で引張った時の繊維が破断する強度である。

- ・ 耐擦過性： 200g の張力で引張った繊維の上に、 100g の張力で引張った繊維を 135° の折り曲げ角度で 90° 度に交叉させた状態で該繊維を $100\text{mm}/秒$ の速度で 350mm のストロークで 60 回往復運動させた

後の毛羽立ちを少ないものから○、△、×で評価した。
 ・集束性：直径20mmのガラス管の中に繊維の一端を固定し、固定した側から乾燥した空気を2kg/cm²の圧力で4分間流通した後、繊維の広がり状態を広がりの少ないものから○、△、×で評価した。

【0025】実施例1

オレイン酸オレイル100重量部、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライドエチレンオキサイド8モル付加物40重量部、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセライドエチレンオキサイド12モル付加物10重量部、オレイルアルコールエチレンオキサイド8モル付加物20重量部を水に混合、攪拌して、4重量%水分散液(A)を調製した。次いで、主成分がイソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネートと、ポリオール成分としてポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサールの共重合体からなる平均分子量120,000の水溶性ポリウレタン樹脂を水に溶解して4重量%水溶液(B)を調製した。(B)/(A)の重量比を1/3.4で混合、攪拌した水分散液をサイジング液とした。この水分散液を溶い入れ、アルミナ繊維(登録商標、アルテックス；住友化学工業株式会社製、1本の直径10μm、引張り強度215kg/mm²、弾性率20.5Ton/mm²、破断伸び1.1%)2000フィラメントを走行速度6m/分で浴中を通過させた。該繊維を150℃の気流中で1分間乾燥した。繊維に付着したサイジング剤の量は全体の3.1重量%であった。このようにして得られたサイジング剤付着させた該アルミナ繊維の屈曲強さ、耐擦過性、集束性を評価した。その結果を表1に示す。

【0026】実施例2

(B)/(A)の重量比を1/1.7で混合、攪拌してサイジング液とした以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.3重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0027】実施例3

(B)/(A)の重量比を1/0.85で混合、攪拌してサイジング液とした以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.4重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0028】実施例4

イソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネートと、ポリオール成分としてポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサールの共重合体からなる平均分子量110,000の水溶性ポリウレタン樹脂100重量部を、ノニオン系界面活性剤であるポリオキシアルキルフェニルエーテル30重量部で4重量%水分散液(B')を調製した。そして、実施例1で調製した

(A)を用いて、(B')/(A)の重量比を1/2.6で混合、攪拌した水分散液をサイジング液とした。それ以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.0重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0029】実施例5

(B')/(A)の重量比を1/1.3で混合、攪拌してサイジング液とした以外は、実施例4と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.2重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0030】実施例6

(B')/(A)の重量比を1/0.65で混合、攪拌してサイジング液とした以外は、実施例4と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.3重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0031】比較例1

実施例1で調製した(A)のみをサイジング液とした以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.0重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0032】比較例2

実施例1で調製した(B)のみをサイジング液とした以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.7重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0033】比較例3

実施例4で調製した(B')のみをサイジング液とした以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.5重量%であった。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0034】比較例4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂E1A-128(住友化学工業株式会社製)100重量部を、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物11重量部で4重量%水分散液(A')を調製した。そして、実施例1で調製した(B)を用いて、(B)/(A')の重量比を1/1.1で混合、攪拌した水分散液をサイジング液とした。それ以外は、実施例1と同様に行なった。繊維に付着したサイジング剤の量は、全体の3.2重量%であった。結果を表1に示す。得られたサイジング剤付着アルミナ繊維を評価した。結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

	屈曲強さ (kg/mm ²)	耐摩滅性	集束性
実施例-1	3.0	○	○
実施例-2	3.6	○	○
実施例-3	3.4	○	○
実施例-4	3.2	○	○
実施例-5	3.8	○	○
実施例-6	3.4	○	○
比較例-1	2.2	○	×
比較例-2	2.5	△	○
比較例-3	2.7	△	○
比較例-4	2.0	×	○